

分子量分布評価方法の修得による 乳化重合の極初期過程の動力的解析への応用

第三技術室

橋 谷 茂 雄

1. はじめに

前年度の日常研修実施によって、乳化重合の0～数十秒間の光重合過程をin situに光散乱測定すると同時に反応溶液を逐次採取することが可能となった。ここで単離した反応生成物であるポリマーはその動力学を記憶しているので、これらの分子量分布の絶対値を得ることができれば、動力的な解析へ積極的に利用することができる。

サイズ排除クロマトグラフィー (GPC) は、高分子の平均分子量や分子量分布を知る方法としてきわめて有用であり、広く用いられている。しかし、GPC測定によって得られるクロマトグラムは各構成成分の流出時間と相対濃度を与えるに過ぎないので、分子量や分子量分布へ換算するためには、測定後のデータ処理が重要な課題となる。

本課題は、GPC測定より求める平均分子量を光散乱法によって確かめること、および2種のポリマー成分を含む試料からGPC測定によって各成分の分子量、分子量分布およびその成分比を求める方法を確立し、この方法を乳化重合の極初期過程の動力的な解析に応用することを目的とした。

2. ポリスチレン試料の合成

GPC測定のためのモデル試料を得るために、開始剤にアゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、溶媒にベンゼンまたはバルク重合によってポリスチレン試料を合成した。精製したAIBNおよびベンゼンを重合管 (30mm ϕ) にとり、重合管と精製スチレンを入れた目盛付アンプルとを真空ラインにセットして、液体窒素による凍結、融解による脱気操作を数回繰り返した後、スチレンを真空蒸留にて重合管に仕込み、重合管を熔封した。重合管中の溶液量は、全量を30mlとした。重合反応は、各重合温度に保った恒温水槽中に重合管をセットし、あらかじめ重合管中に仕込んでおいたスターラーチップを回転することによって反応溶液を攪拌することによって行った。重合反応終了後、直ちに重合管を冷却し、反応物を約8倍量のメタノール中へ投入してポリマーを沈殿させた。沈殿物をガラスフィルターでろ過、メタノールによる洗浄を数回繰り返し、減圧乾燥して乾燥ポリマーを得た。重合条件は、重量平均分子量が約10万～100万のポリマーを重合率10%未満の収率で得ることを目標に選択した。重合条件および重合率の実測値をTable 1に示す。

S010試料はほぼ目標値を達成できた。S100、S150試料は、後のキャ

Table 1 モデル試料の重合

| 試料名 | スチレン mole/l (in benzene) | AIBN mole/l | 重合温度 ($^{\circ}$ C) | 重合時間 (hr) | 重合率 (%) |
|------|--------------------------------|--------------------|-------------------------|--------------|------------|
| S010 | 4.3 | 1×10^{-2} | 60 | 3.2 | 8.0 |
| S100 | バルク | 1×10^{-3} | 50 | 10.0 | 1.9 |
| S150 | バルク | 1×10^{-3} | 45 | 15.0 | 1.9 |

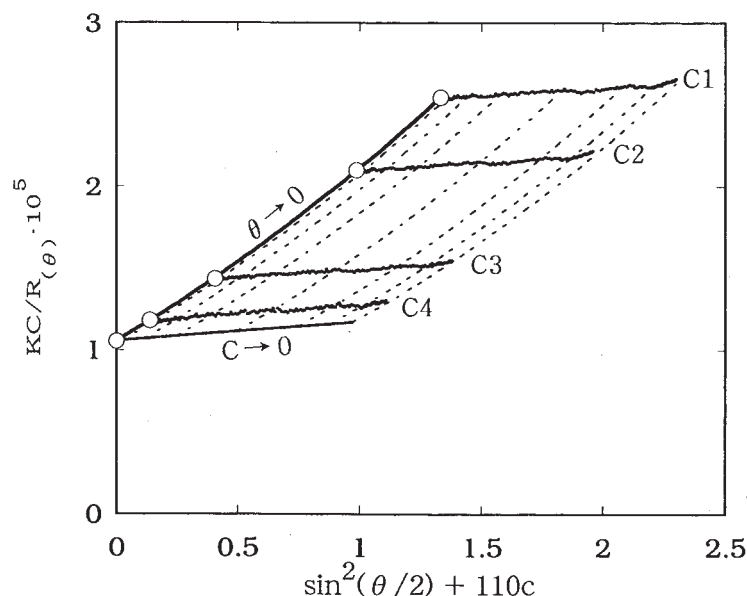


Fig. 1 S010 ポリスチレン試料のZimmプロット($C_1=1.2 \times 10^{-2}$, $C_2=9.0 \times 10^{-3}$, $C_3=3.7 \times 10^{-3}$, $C_4=1.2 \times 10^{-4}$ g/ml in benzene)

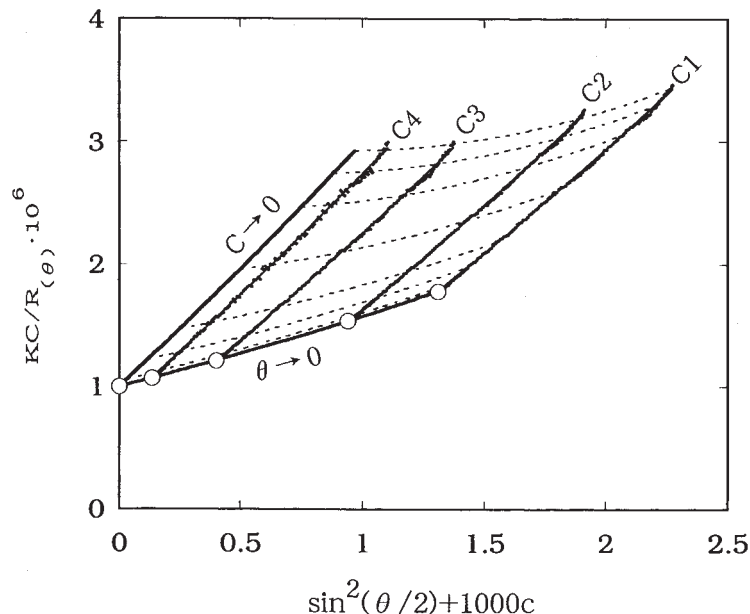


Fig. 2 S100 ポリスチレン試料のZimmプロット($C_1=1.3 \times 10^{-3}$, $C_2=9.4 \times 10^{-4}$, $C_3=4.0 \times 10^{-4}$, $C_4=1.3 \times 10^{-4}$ g/ml in benzene)

濃度が望ましいが、実際には散乱強度との兼ね合いで決定する必要がある。測定試料の分子量の概略値を見積もることができれば溶液濃度調製の試行錯誤が大きく軽減される。ここで、光散乱測定前のGPC測定は非常に有用である。光散乱測定溶媒としては、 dn/dc などのデータが豊富なベンゼンを用いることとした。

(2) 標準ポリスチレン

GPCによる分子量測定は相対法であり、LSなどの検出器を直結して目的高分子の分子量を直接求めない限り、分子量既知の標準試料によるカラム較正が必要である。本課題に用いた装置ではUVまたはRI検出器を用いているので、東ソー製標準ポリスチレンを用いて較正曲線を作成した。

標準試料とはいえ、 M_w/M_n : 1.01 ~ 1.17の分子量分布を有する試料であり、結局、平均分子量として表せるにすぎない。求める平均分子量の絶対値の信頼性の目安とするために、標準ポリスチレン試料の光散乱法による実測値と公称値との比較を行った。標準ポリスチレン試料のうちF-40を

ラクトリゼーションより明らかなように、重合率がやや低く、それに応じて分子量が目標値より若干高かったが、GPC測定の検定試料としてはむしろ好都合であった。

3. 光散乱法による重量平均分子量の測定

(1) 測定装置および測定条件

光散乱光度計は迅速角度走査型光散乱光度計を用いた。これは散乱強度の時間変化を測定するために開発した装置であり、重合の極初期過程の解析に利用して極めて有用な情報が得られているが、高分子の分子量測定のためにも広範囲に適用できるように設計しているので、高精度の測定が期待できる。

セルとして44 mm ϕ 、溶液量約18 mlの円筒型を用い、測定温度25℃とした。測定溶媒および溶液は全て47 mm ϕ 濾過器(ミリポア製)を用いたポアサイズ0.22 μ m、PTFEメンブランフィルター(住友電工製)による加圧ろ過を経てセルに仕込んだ。

測定溶液濃度は、理論的にはより低

選んで光散乱測定を行い、 $M_w=4.05 \times 10^5$ を得た。この値は公称値 ($M_w=3.55 \times 10^5$) より 14% 大きいので、その原因を検討したところ、計算に用いたパラメータの相違によることがわかった。すなわち、標準試料添付のデータシートによると M_w の公称値は光散乱法によって測定され、 $dn/dc_{436nm}=0.112 \text{ ml/g}$ (ベンゼン, 25°C) の値を用いて計算されている。これを私の実測値、 $dn/dc_{436nm}=0.104 \text{ ml/g}$ を用いて換算し直すと、 $M_w=4.12 \times 10^5$ と計算できる。この値は私の実測の M_w 値と 2% 弱の違いであり、極めてよい一致といえる。較正曲線作成のための標準試料の M_w 値として、溶媒にベンゼンを用い、光散乱法によって求められているものについては、 $dn/dc_{436nm}=0.104 \text{ ml/g}$ に換算し直した値を用いた。

(3) ポリスチレンモデル試料のキャラクタリゼーション

3 種類のポリスチレンモデル試料、S010、S100、S150 のベンゼン溶液を調製し、各溶液を希釈して約 1/10 濃度までの範囲の 4 濃度について光散乱測定をおこなった。測定結果の例として、S010、S100 の Zimm プロットを Fig. 1、Fig. 2 にそれぞれ示す。また、得られた M_w 、 $\sqrt{\langle S \rangle^2}$ 値を Table 2 に示す。

4. GPC 測定

(1) 測定装置および測定条件

GPC 測定装置として、ポンプ (880-PU 型)、デガッサー (DG-3310 型)、カラムオープン、UV 検出器 (875-UV 型)、RI 検出器 (RI-930 型)、オートサンプラー (850-AS 型)、システムコントローラ (801-SC 型) グラフィックインテクレータ (805-GI 型) (いずれも日本分光製)、カラム (KF-80M, KF-802, KF-807, 昭和電工製) の組合わせを用いた。

溶媒にテトラヒドロフラン (THF) (和光純薬、特級、安定剤不含) を用い、あらかじめ $0.45 \mu\text{m}$ メンブランフィルターでろ過してキャリアーとした。各試料は、約 $1 \text{ mg}/2 \text{ ml}$ THF、0.05% 溶液として全量を $0.45 \mu\text{m}$ メンブランフィルターにて加圧ろ過し、試料容器のシリンジバイアル瓶に仕込んだ。試料注入量: $100 \mu\text{l}$ 、カラム温度: 35°C 、流速: $1 \text{ ml}/\text{min}$ で測定した。この装置はオートサンプラーによる試料の自動注入、自動運転ができるので、良好な再現性を得るために非常に有効であった。一連の試料については切れ目なく連続して (数十時間) 測定し、そのうち、較正曲線用標準試料を最初、中間、最後の 3 回以上測定することによって再現性を確かめた。

(2) 較正曲線

較正曲線用標準ポリスチレン試料として F-850、F-288、F-80、F-40、F-10、F-4、F-1、A-2500、A-1000、A-500 を用い、各試料のクロマトグラムが互いに重ならないように 2 つの試料グループに分け、それぞれ混合してベンゼン溶液とした後、凍結乾燥することによって 2 種類の較正曲線用試料を調

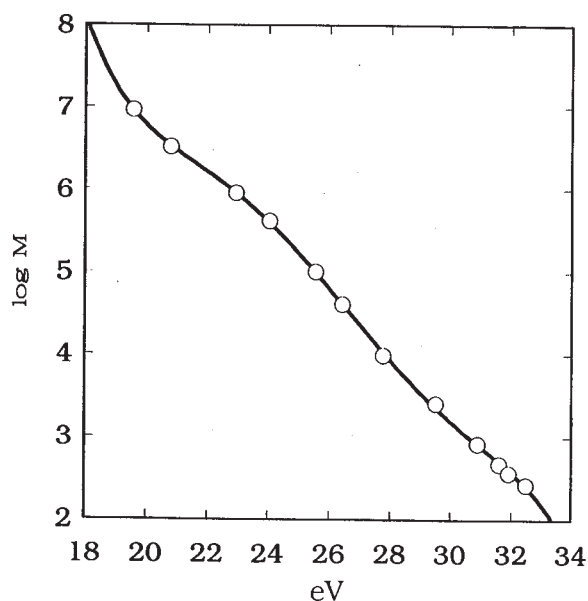


Fig. 3 較正曲線

製した。

各試料の $(M_w \times M_n)^{1/2}$ 値を、そのクロマトグラムの溶出量 (eV) のピーク位置の分子量とみなし、テトラマー、トリマー、ダイマーのピークを含めて12ピークを較正曲線作成に利用した。Fig. 3 に較正曲線を示す。Fig. 3 からわかるように較正曲線はやや複雑な曲線を与える。分子量分布の絶対値をより正確に求めるためには、全測定領域にわたってeV対分子量をいかに正確に表せるかが1つの重要な要素であり、パソコンを利用して分子量を計算させるためには、較正曲線をなるべく単純な関数で表せることが望ましい。Fig. 3 の場合、5次多項式でほぼ満足できる結果を与えた。

(3) モデル試料

1) 光散乱法による測定値との比較

S010、S100、S150 試料の GPC クロマトグラムを Fig. 4 に、 M_n 、 M_w 、 M_w/M_n 値を Table 2 に示す。Table 2 によると、光散乱法と GPC の M_w 値は、S010、S100 試料については3～4%の差と極めてよい一致を示すのに対して、S150 試料については20%以上の違いが生じている。おそらくこれは、S150試料の高分子量端が較正曲線の適用できる分子量の範囲を越えているために大きな誤差を与えたと考えられる。このことはFig. 4 のクロマトグラムでは特に異常なことが観測できず、GPC 測定のみでは推測が困難である。

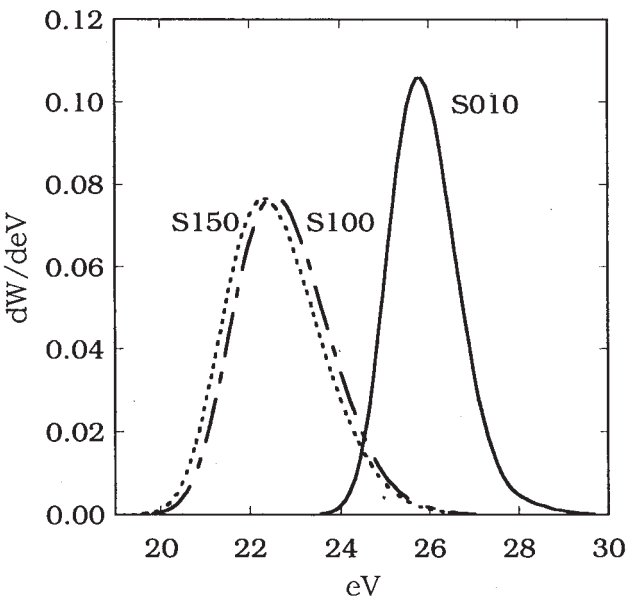


Fig. 4 ポリスチレンモデル試料のGPCクロマトグラム

Table 2 GPC と光散乱法による実測値との比較

| 試料名 | LS | | | GPC | |
|------|--------------------------|---|--------------------------|--------------------------|-----------|
| | M_w $\cdot 10^{-4}$ | $\sqrt{\langle S \rangle^2}$ (cm) $\cdot 10^6$ | M_n $\cdot 10^{-4}$ | M_w $\cdot 10^{-4}$ | M_w/M_n |
| S010 | 9.5 | 1.5 | 5.0 | 9.3 | 1.8 |
| S100 | 102 | 6.3 | 61 | 107 | 1.7 |
| S150 | 146 | 7.2 | 70 | 120 | 1.7 |

2) 2種混合試料の測定

S010、S100 試料の 0.05% THF 溶液を調製し、2つの溶液を各割合で混合することによってピーク分離用モデル試料とした。各混合比の GPC クロマトグラムを eV に対する規格化溶出曲線 (eW/deV) として Fig. 5 に示した。Fig. 5 はあたかも理論曲線を描いたように理想的な形状を与えており、この測定が非常に再現性がよいことを表している。

5. ピーク分離

GPC 検出器より得られる信号値は、その eV 値に対応する分子量成分の重量濃度に比例するので、Fig. 5 の 2 つのピークの面積は、それぞれの成分の重量濃度を表す。2つのピークを分離することによって求めた面積比は2成分の濃度比に相当するので、この値と試料の混合比との比較を行った。

Fig. 5 の GPC クロマトグラムの

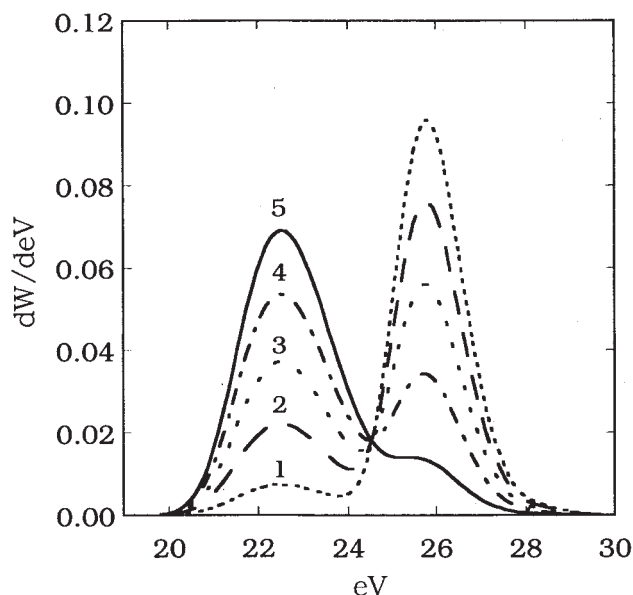


Fig. 5 モデル試料混合物のGPCクロマトグラム

Table 3 モデル試料混合物の GPC クロマトグラムピーク分離

| 試料 No. | 混合比 (成分 2)/(成分 1) | 面積比 | 成分 1 (S010) | | | 成分 2 (S100) | | |
|--------|----------------------|-------|-----------------------|-----------------------|-------|-----------------------|-----------------------|-------|
| | | | Mn $\cdot 10^{-4}$ | Mw $\cdot 10^{-4}$ | Mw/Mn | Mn $\cdot 10^{-4}$ | Mw $\cdot 10^{-4}$ | Mw/Mn |
| 1 | 0.093 | 0.090 | 4.8 | 8.9 | 1.9 | 59 | 105 | 1.7 |
| 2 | 0.291 | 0.283 | 5.0 | 9.4 | 1.9 | 61 | 106 | 1.7 |
| 3 | 0.488 | 0.482 | 5.0 | 9.2 | 1.8 | 61 | 107 | 1.7 |
| 4 | 0.697 | 0.695 | 5.2 | 9.6 | 1.8 | 61 | 107 | 1.7 |
| 5 | 0.898 | 0.896 | 5.1 | 9.6 | 1.9 | 61 | 107 | 1.7 |

6. 後効果重合解析への適用

前年度の研修課題「実時間光散乱測定用光重合装置の製作」によって製作した装置を用いてスチレン／SDS系乳化重合を行うことによって得られたポリスチレン試料の解析に応用した。すなわち、光重合0～60秒間と、その後続く光遮断後の後効果重合数十秒間を in situ に光散乱測定すると同時に、各時間間隔ごとに採取した反応溶液から分離・精製したポリスチレン試料についてピーク分離による解析を行った。GPC測定より求めた各重合時間および後効果重合時間ごとの分子量分布曲線の一例を Fig. 6 に示す。Fig. 6 は、分布関数にその試料の重合率を掛けて、 $\log M$ に対する $F \cdot dW/(\log M)$ として表している。各曲線による面積比はそれぞれの重合率比に比例する。“定常”重合(光重合)中は時間とともに単一のピーク与えて重合率が増加し、面積が増加する (Fig. 6、曲線 1, 2, 3, 4)。これに対して後効果重合は、経過時間によって変化

ピーク分離は、各成分の分布が明らかであるので容易に実行することができる。各モデル試料の混合比と、GPC測定後のピーク分離による2つの成分の面積比、Mn、Mw、Mw/Mnを Table 3 に示した。Table 3 より、全ての試料について、混合比：面積比は3%以内、Mn、Mwは5%以内のバラツキにおさまることがわかる。

GPCクロマトグラムのピーク分離によって成分比を求める方法は、予想以上に良好な結果を与え、この方法が重合過程の動力学的解析に十分応用できると期待できる。

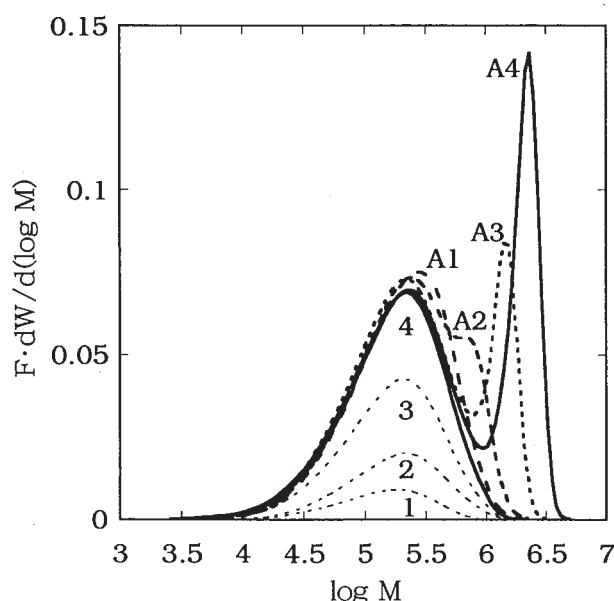


Fig. 5 スチレン／SDS系光乳化重合ポリスチレン試料の分子量分布 ([M]: 0.8%, [SDS]: 4%, [ACPA]: 4×10^{-3} mole/l, 20℃)

Table 4 スチレン／SDS系光乳化重合ポリスチレン試料のGPCクロマトグラムピーク分離

| 試料名 | 重合時間 (sec) | | 重合率 (%) | 面積比 | | Mn ·10 ⁴ | | Mw ·10 ⁴ | | Mw/Mn | | [Polymer] (mole/l)·10 ⁷ | |
|-----|---------------|------|------------|------|------|------------------------|-----|------------------------|-----|-------|-----|---------------------------------------|-----|
| | 照射 | 後効果 | | L | H | L | H | L | H | L | H | L | H |
| 1 | 6.7 | | 0.8 | | | 9.5 | | 19 | | 2.0 | | 6.7 | |
| 2 | 16.6 | | 1.9 | | | 1.2 | | 24 | | 2.1 | | 13 | |
| 3 | 36.4 | | 4.2 | | | 9.9 | | 23 | | 2.3 | | 32 | |
| 4 | 55.6 | 0.0 | 6.8 | | | 9.5 | | 24 | | 2.5 | | 55 | |
| A1 | | 6.1 | 7.4 | 0.90 | 0.09 | 11 | 40 | 25 | 50 | 2.3 | 1.2 | 47 | 1.3 |
| A2 | | 11.1 | 8.3 | 0.85 | 0.15 | 11 | 74 | 25 | 83 | 2.3 | 1.1 | 49 | 1.3 |
| A3 | | 21.0 | 9.6 | 0.75 | 0.25 | 10 | 125 | 24 | 139 | 2.4 | 1.1 | 54 | 1.5 |
| A4 | | 36.0 | 10.9 | 0.63 | 0.37 | 10 | 187 | 25 | 211 | 2.4 | 1.1 | 52 | 1.7 |

しない低分子量側ピークと、時間とともに高分子量側へシフトする鋭いピークとの2つのピークが生ずる（曲線A1, A2, A3, A4）。これは、低分子量側ピーク(peak L)は光遮断時までにすでに“死んでいる”ポリマー鎖であり、高分子量側ピーク(peak H)は光遮断時にまだ“生きている”ポリマーラジカル鎖が時間とともに成長している過程であると容易に推測できる。このpeak H成分量をピーク分離法によって求めれば、ポリマーラジカル鎖濃度を直接実験的に求めることができる。

peak Lは光遮断時の分布とほぼ相似であると推測できるので、光遮断時の分布関数を利用して後効果重合試料のピーク分離が実行できる。Table 4 にピーク分離によって求めたpeak L成分とpeak H成分の面積比、Mn、Mw、Mw/Mnおよびこれらの値を用いてポリマー鎖濃度 ([Polymer]) に換算した値をそれぞれ示す。Table 4 において、後効果重合のpeak L成分の[Polymer] はほぼ一定値を与えるとみなせるが、かなりのバラツキがみられる。これは、重合反応物からポリマーの分離・精製、GPC測定に至る間のエラーに加えて、特にpeak L成分の場合に、GPCクロマトグラムの低分子量端のわずかな取り扱いの変動がMn値に大きく影響し、この値を用いて計算する[Polymer] 値に大きな差となって現れると考えられる。幸い、peak H成分の場合には、これによるバラツキはpeak L成分と比べて小さい。Table 4 によると、peak H成分は時間とともに増加する傾向が見られ、バラツキなどを考慮するとこれが有意かどうかはさらに検討する必要がある。

ピーク分離法をその他のいくつかの重合条件の試料に適用すると、全体として予想した通りかなりのバラツキが見られ、この方法の限界を十分考慮してデータを取り扱わなければならないことがわかる。しかし、peak H成分の[Polymer] (mole/l)値は光遮断時に成長しているポリマーラジカル鎖そのものの濃度であり、この値が実験値として容易に得られることの意義は大きい。

7. おわりに

合成したモデル試料を用いて、GPC測定から求める平均分子量を光散乱法による実測値と比較することによって、その信頼性を確かめるとともに、ピーク分離によって2成分の濃度比を求める方法を、後効果重合解析に応用することができた。これによって、乳化重合の極初期過程の光散乱による粒子数と粒子量の時間変化を求めることに加えて、同時にその重合過程の定量的な動力学解析が可能となった。

本課題では、ポリスチレンについて実施できたにすぎないので、ポリメタクリル酸メチルなどの系へ適用するためには、他のポリマーへも拡張する必要がある、今後の課題である。